

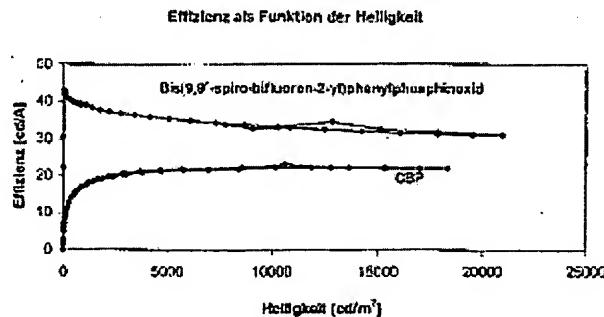
New organometallic compounds are useful for the production of electronic components, organic light emitting diodes, organic integrated circuits and organic field effect transistors

Patent number: DE10355380
Publication date: 2005-06-30
Inventor: STOESEL PHILIPP (DE); GERHARD ANJA (DE);
 VESTWEBER HORST (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE)
Classification:
 - **international:** C09K11/06; H01L51/30; C09K11/06; H01L51/05;
 (IPC1-7): H01L51/30
 - **European:** C09K11/06; H01L51/30H; H01L51/30H6
Application number: DE20031055380 20031125
Priority number(s): DE20031055380 20031125

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10355380

Organometallic compounds are new. - Organometallic compounds (I) of formula (1)-(4) are new. - $L_x = -L(=O)(R3)-Ar-L(=O)(R3)-$, $-L(=O)(R3)-$, $-M(=O)-Ar-M(=O)-$, $-M(=O)-$, $-M(=O)2-Ar-M(=O)2$ - or $-M(=O)2-$; - L = phosphorus, arsenic, antimony or bismuth; - M = sulfur, selenium or tellurium; - $R1$ = hydrogen, fluoro, chloro, bromo, iodo, cyano, nitro, $N(R3)2$, mono, oligo or poly 1-40C alkyl, alkoxy or thioalkoxy whereby non-neighboring CH_2 groups are replaced by $-R4C=CR4-$, $-C$ equivalent to $C-$, $Si(R4)2$, $Ge(R5)2$, $Sn(R6)2$, $NR7$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR8$. $-O-$, $-S-$, $-NR9-$ or $-CONR10$ and at least one H atom may be replaced by F, Cl, Br, I, CN, or NO_2 or $R1$ is a 1-40C (heteroaromatic) ring system optionally having at least one H atom replaced by F, Cl, Br, I, CN, or NO_2 or substituted by a non-aromatic group $R3$ whereby more than one $R1$ can form together a further mono- or polycyclic aliphatic or aromatic ring system; - $R3$ = a group as defined for $R1$ (excluding hydrogen, fluoro, chloro, bromo, iodo, cyano, nitro or $N(R3)2$); or can form with $R1$ a mono- or polycyclic, aliphatic or aromatic ring system; - $R4-R10$ = H or a 1-20C aliphatic or aromatic hydrocarbon; - $p = 0$ or 1 ; - $Z = CR1$ or N ; with the proviso that in formula (3) not all p are 1 if Z is CH and M is S and if $R3$ is an optionally substituted phenyl - Independent claims are included for: - (1) mixtures (II) comprising a matrix material (A) having a structural unit of formula (10) and at least one emissive material (B) comprising a compound that emits by



THIS PAGE BLANK (USP10)

excitation with light and contains at least one element having an atomic number of greater than 20 and; - (2) an electronic component comprising a mixture (II) or compound (I). - Q=X (10) - Q = P, As, Sb, Bi, S, Se or Te; - X = a moiety having at least one non-bonded electron pair.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 103 55 380 A1 2005.06.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 55 380.0

(51) Int Cl.7: H01L 51/30

(22) Anmeldetag: 25.11.2003

(43) Offenlegungstag: 30.06.2005

(71) Anmelder:

Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Stößel, Philipp, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Gerhard,
Anja, Dr., 97209 Veitshöchheim, DE; Vestweber,
Horst, Dr., 34630 Gilserberg, DE

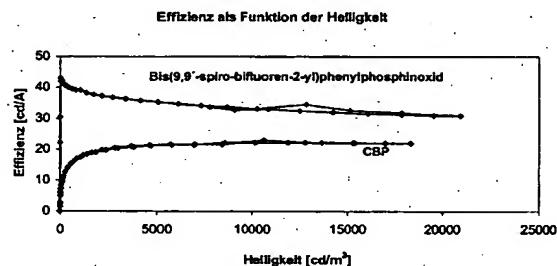
(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,
65929 Frankfurt

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mischungen von organischen zur Emission befähigten Halbleitern und Matrixmaterialien, deren Verwendung und Elektronikbauteile enthaltend diese**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Materialmischungen aus mindestens zwei Substanzen, wobei die eine als Matrixmaterial dient und die andere ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial ist und welches mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält und deren Verwendung in organischen elektronischen Bauteilen wie Elektrolumineszenzlementen und Displays.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung neuer Materialien und Materialmischungen in organischen elektronischen Bauteilen wie Elektrolumineszenzelementen und deren Verwendung in darauf basierenden Displays.

[0002] In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

[0003] So finden schon seit etlichen Jahren lichtsensitive organische Materialien (z. B. Phthalocyanine) sowie organische Ladungstransportmaterialien (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten.

[0004] Der Einsatz spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenz-vorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum als:

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z. B. im Taschenrechner, für Mobiltelefone und andere tragbare Anwendungen),
2. großflächige Anzeigen (wie z. B. Verkehrsschilder, Plakate und andere Anwendungen),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und andere Anwendungen),
5. vollfarbige großflächige hochauflösende Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher und andere Anwendungen).

[0005] Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten, dennoch besteht immer noch großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

[0006] Für einfachere OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die im Markt erhältlichen Auto-Radios der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "Organischem Display" belegen. Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. So ist v. a. die OPERATIVE LEBENSDAUER von OLEDs immer noch gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können.
2. Die Effizienzen von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind natürlich – gerade für tragbare Anwendungen ("portable applications") – immer noch Verbesserungen erwünscht.
3. Die Farbkoordinaten von OLEDs, speziell im Roten, sind nicht gut genug. Besonders die Kombination von guten Farbkoordinaten mit hoher Effizienz muß noch verbessert werden.
4. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenz-vorrichtungen, z. B. Displays oder Anzeige-Elemente, schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwendiger und teurer.
5. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht hoch und muß daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen von großer Bedeutung.
6. Der benötigte Betriebsstrom ist ebenfalls in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen besonders wichtig.
7. Durch die Vielfalt an Schichten ist der Aufbau der OLEDs komplex und technologisch sehr aufwendig. Daher wäre es wünschenswert, OLEDs mit einem einfacheren Schichtaufbau, der weniger Schichten benötigt, mit weiterhin guten Eigenschaften realisieren zu können.

Stand der Technik

[0007] Die oben unter 1. bis 7. genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

[0008] Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen

schen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

[0009] Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

[0010] Der allgemeine Aufbau von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 sowie EP 01202358 beschrieben.

[0011] Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Druckmethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen:

1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststofffolien).
2. Eine transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten, z. B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
5. Eine oder mehrere Emissions-Schichten (Emission Layer = EML): diese Schicht (bzw. Schichten) kann teilweise mit den Schichten 4 bis 8 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus mit Fluoreszenzfarbstoffen, z. B. N,N'-Diphenyl-chinacridon (QA), oder Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(phenylpyridyl)-iridium (Ir(PPh)₃) oder Tris(2-benzothiophenyl-pyridyl)-iridium (Ir(BTP)₃), dotierten Matrixmaterialien, wie 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP). Die Emissionsschicht kann aber auch aus Polymeren, Mischungen von Polymeren, Mischungen von Polymeren und niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen verschiedener niedermolekularer Verbindungen bestehen.
6. Eine Lochblockier-Schicht (Hole-Blocking-Layer = HBL): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 7 und 8 zusammenfallen. Sie besteht üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-4-(phenyl-phenolato)-aluminium(III) (BAIq).
7. Eine Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinolinat (AlQ₃).
8. Eine Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit Schicht 4, 5, 6 und 7 zusammenfallen, bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.
9. Eine weitere Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): ein dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF.
10. Eine Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, so z. B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag.

[0012] Diese ganze Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch versiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Das Gleiche gilt auch für sogenannte invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird. Bei diesen invertierten OLEDs besteht die Anode z. B. aus Al/Ni/NiOx oder Al/Pt/PtOx oder anderen Metall/Metallocid-Kombinationen, die ein HOMO größer 5 eV besitzen. Die Kathode besteht dabei aus den gleichen Materialien, die in Punkt 9 und 10 beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß das Metall, wie z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In usw., sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt unter 50 nm, besser unter 30 nm, noch besser unter 10 nm. Auf diese transparente Kathode kann noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht werden, z. B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-Zink-Oxid) usw..

[0013] Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, bei denen die Emissionsschicht (EML) aus mehr als einer Substanz besteht, sind schon seit längerem bekannt.

[0014] Im oben genannten Aufbau kommt dem Matrixmaterial der Emissions-Schicht (EML) eine besondere Rolle zu. Das Matrixmaterial muß den Ladungstransport von Löchern und Elektronen ermöglichen oder ver-

bessern und/oder die Ladungsträgerrekombination ermöglichen oder verbessern und gegebenenfalls die bei der Rekombination entstehende Energie auf den Emitter übertragen.

[0015] Diese Aufgabe wird bei den Elektrolumineszenzvorrichtungen auf Basis phosphoreszierender Emittoren bislang von Matrixmaterialien, die Carbazol-Einheiten enthalten, übernommen.

[0016] Daneben ist vor kurzem von Stößel et al. die Verwendung von Ketonen und Iminen beschrieben worden (DE 10317556.3).

[0017] Matrixmaterialien, die Carbazol-Einheiten, wie z. B. das häufig verwendete CBP, enthalten, haben in der Praxis jedoch einige Nachteile. Diese sind unter anderem in der oftmals kurzen bis sehr kurzen Lebensdauer der mit ihnen hergestellten Devices und den häufig hohen Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen, zu sehen. Des Weiteren hat sich gezeigt, daß aus energetischen Gründen CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in einer schlechten Effizienz resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices sehr komplex, wenn CBP als Matrixmaterial verwendet wird, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Werden diese zusätzlichen Schichten nicht verwendet, wie z. B. von Adachi et al. (Organic Electronics 2001, 2, 37) beschrieben, so beobachtet man zwar gute Effizienzen, aber nur bei extrem geringen Helligkeiten, während die Effizienz bei höherer Helligkeit, wie sie für die Anwendung nötig ist, um mehr als eine Größenordnung geringer ist. So werden für hohe Helligkeit hohe Spannungen benötigt, so daß hier die Leistungseffizienz sehr niedrig ist, was insbesondere für Passiv-Matrix-Anwendungen ungeeignet ist.

Aufgabenstellung

[0018] Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Verwendung bestimmter Matrixmaterialien in Kombination mit bestimmten Emittoren zu deutlichen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und in Kombination mit einer stark erhöhten Lebensdauer, führen. Zudem ist mit diesen Matrixmaterialien ein deutlich vereinfachter Schichtaufbau der OLED möglich, da weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransport- und/oder Elektroneninjektionsschicht verwendet werden muß.

[0019] Die Verwendung der nachfolgend beschriebenen Matrixmaterialien in OLEDs in Kombination mit phosphoreszierenden Emittoren ist neu.

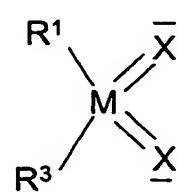
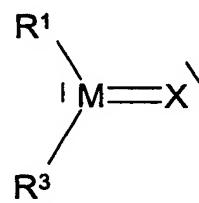
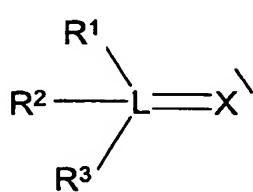
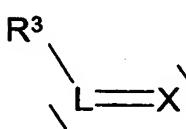
[0020] Gegenstand der Erfindung sind deshalb Mischungen enthaltend

- mindestens ein Matrixmaterial Verbindung A, welches mindestens eine Struktureinheit der Form $L = X$ und/oder $M = X$ enthält, wobei der Rest X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, der Rest L für P, As, Sb oder Bi steht, der Rest M für S, Se oder Te steht, und gegebenenfalls auch glasartige Schichten bilden kann
- mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial B, welche eine Verbindung ist, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

[0021] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß Mischungen um solche, die mindestens ein Matrixmaterial A enthalten, dessen Glastemperatur T_g (gemessen als Reinsubstanz) größer 70 °C ist.

[0022] Zur Klarheit sei erwähnt, daß das oben und im Folgenden verwendete Symbol „=“ für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise von Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen steht.

[0023] Bevorzugt handelt es sich bei dem Matrixmaterial A um mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bis (4),



Formel (1)

Formel (2)

Formel (3)

Formel (4)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

L P, As, Sb oder Bi;

M S, Se, Te;

X O, S, Se oder N-R³;

R¹, R² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, eine geradkettige, verzweigte oder mono- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹-, oder -CONR¹⁰- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ und/oder R² miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, oder eine Aminogruppe der Form N(R³)₂;

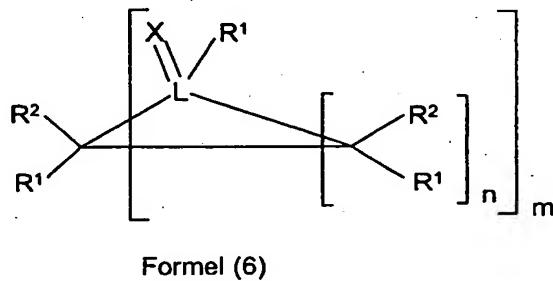
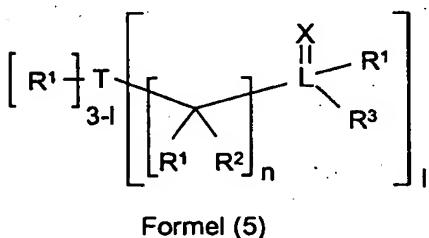
R³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einer geradkettige oder verzweigte oder mono- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy-, oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei R³ zusammen mit R¹ und/oder R² auch ein bi- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen kann und wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹-, oder -CONR¹⁰- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können und wobei R³ mit R¹ und/oder R² ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann;

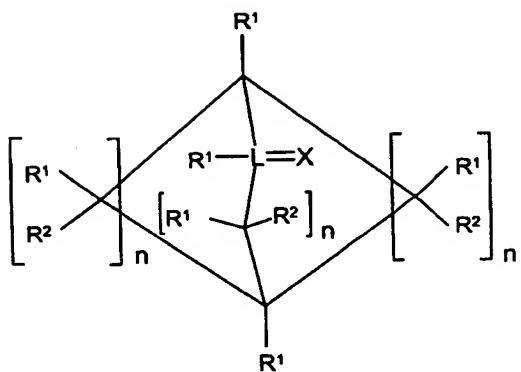
R⁴, R⁵, R⁶,

R⁷, R⁸, R⁹,

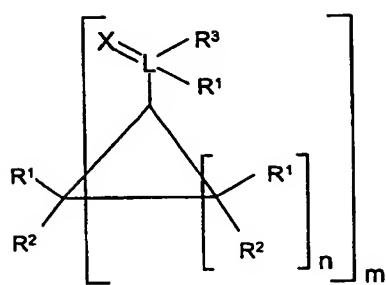
R¹⁰ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

[0024] Ebenso bevorzugt sind organische Elektroluminesenzvorrichtungen, die als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (5) bis (37) enthalten,

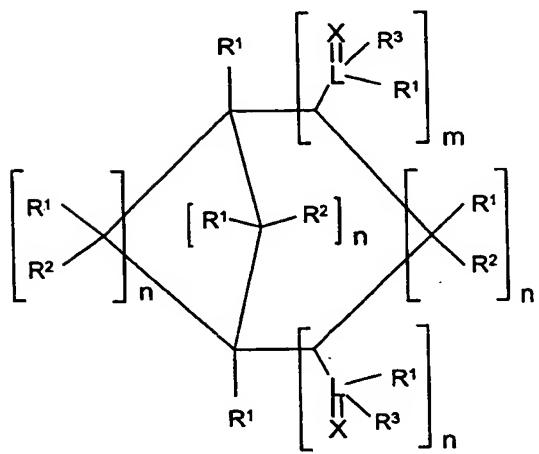




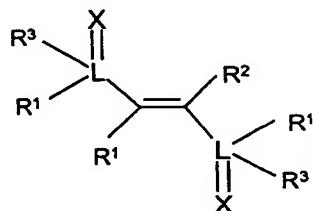
Formel (7)



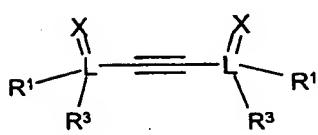
Formel (8)



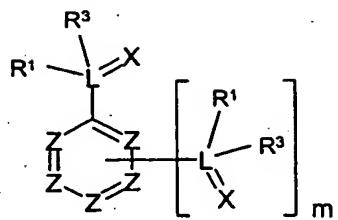
Formel (9)



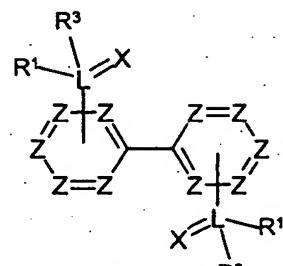
Formel (10)



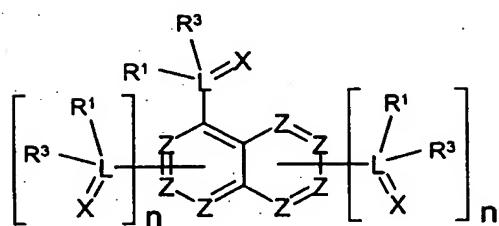
Formel (11)



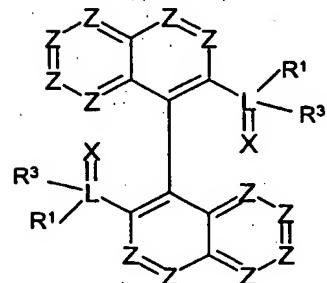
Formel (12)



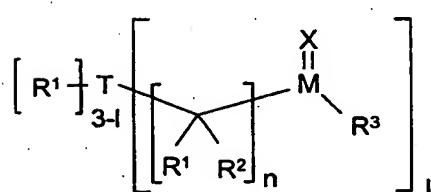
Formel (13)



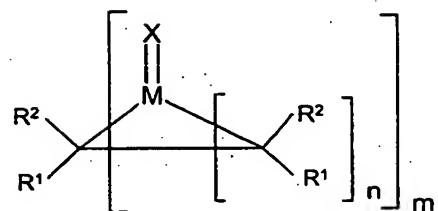
Formel (14)



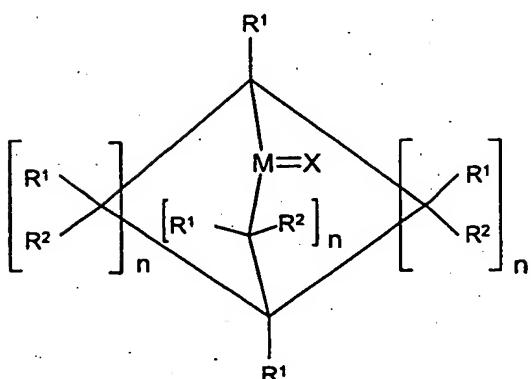
Formel (15)



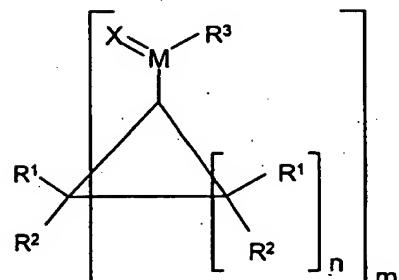
Formel (16)



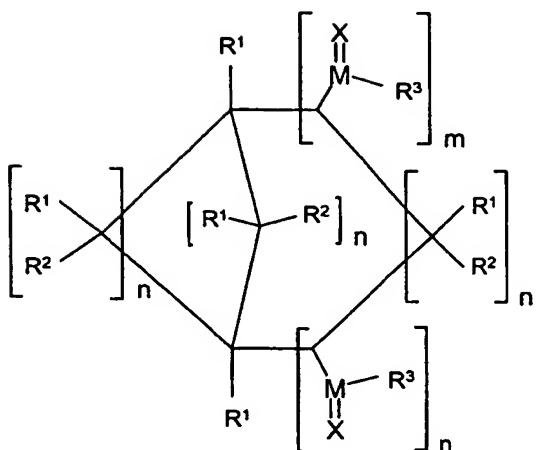
Formel (17)



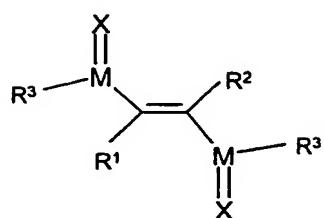
Formel (18)



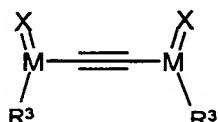
Formel (19)



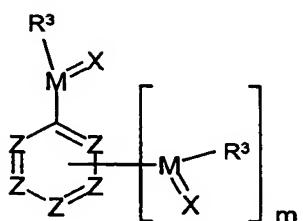
Formel (20)



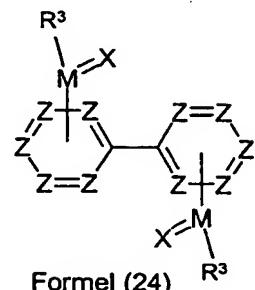
Formel (21)



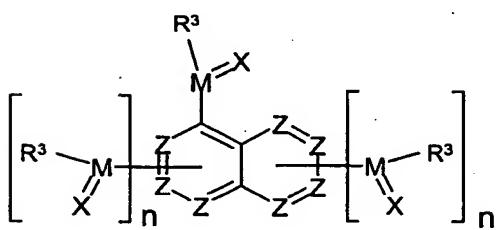
Formel (22)



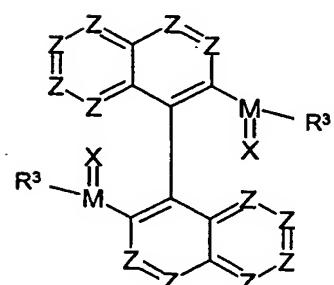
Formel (23)



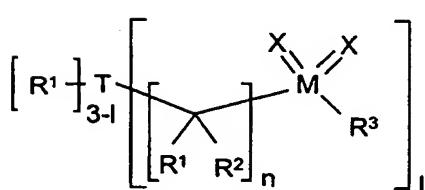
Formel (24)



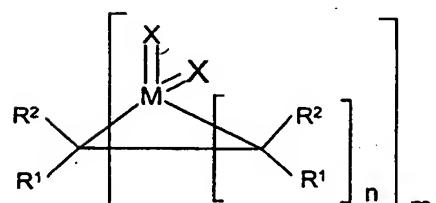
Formel (25)



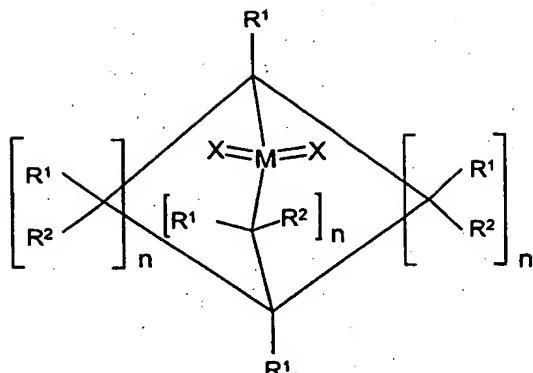
Formel (26)



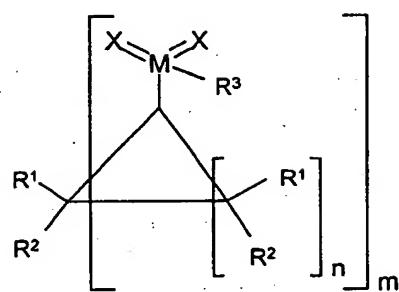
Formel (27)



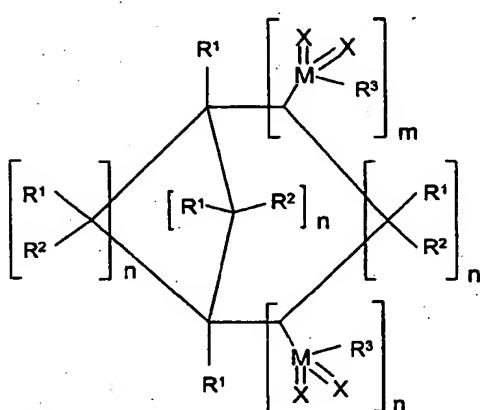
Formel (28)



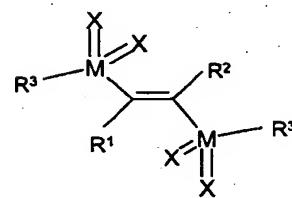
Formel (29)



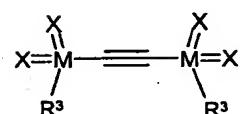
Formel (30)



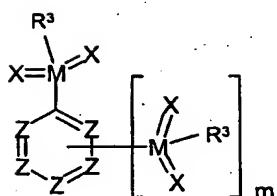
Formel (31)



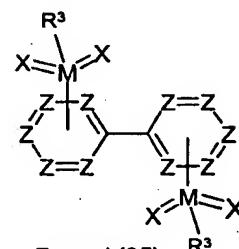
Formel (32)



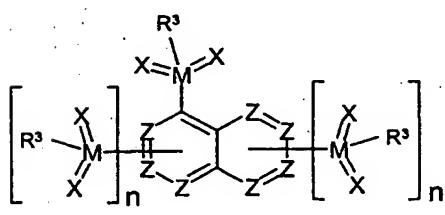
Formel (33)



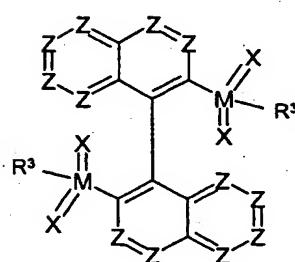
Formel (34)



Formel (35)



Formel (36)



Formel (37)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

l ist 1, 2 oder 3;

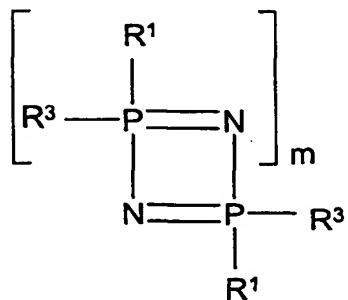
m ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

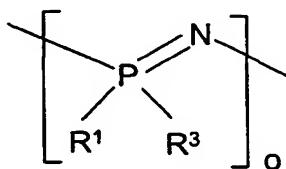
T B, Al, CR¹, N, P=O, As=O, Sb=O, Bi=O;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;
und wobei die Symbole L, M, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die unter den Formeln (1) bis (4) genannten Bedeutungen haben.

[0025] Ebenfalls bevorzugt ist ein Matrixmaterial A, welches mindestens eine Verbindung der Formel (38) und (39) enthält,



Formel (38)



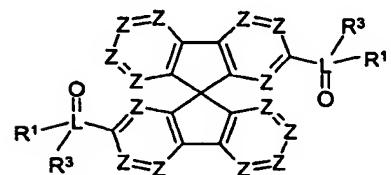
Formel (39)

wobei:

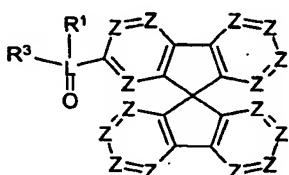
o eine Zahl von 5 bis 5000000 ist;

und wobei die Symbole m, R¹, R³ die unter Formel (1) bis (4) genannten Bedeutungen haben.

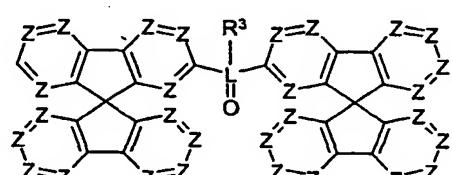
[0026] Ebenfalls bevorzugt ist ein Matrixmaterial A, welches mindestens eine Verbindung der Formel (40) bis (49) enthält,



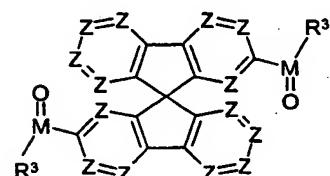
Formel (40)



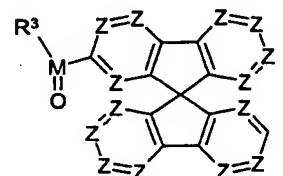
Formel (41)



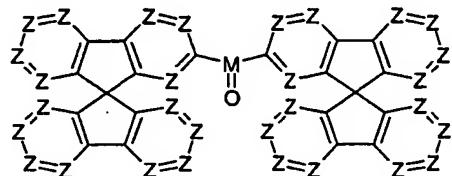
Formel (42)



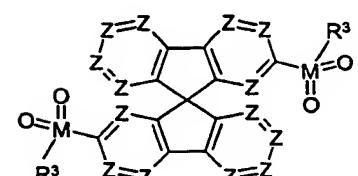
Formel (43)



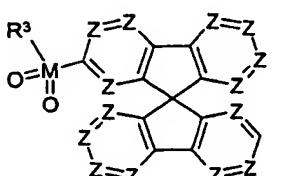
Formel (44)



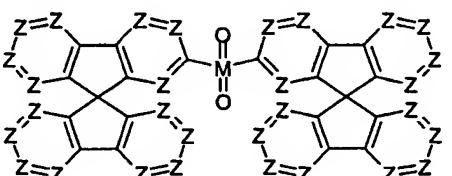
Formel (45)



Formel (46)



Formel (48)



Formel (49)

wobei die Symbole L, M, Z, R¹ und R³ die unter den Formeln (1) bis (37) genannten Bedeutungen haben.

[0027] Die Bevorzugung der Materialien der Formel (40) bis (49) ist insbesondere durch ihre hohen Glasübergangstemperaturen begründet. Diese liegen je nach Substitutionsmuster typischerweise über 70 °C und meist sogar oberhalb von 100 °C.

[0028] Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eines oder mehrere der oben durch Formel (1) bis (49) beschriebenen Matrixmaterialien A enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß

L P;

M S;

X O;

T B, CR¹, P=O;Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

R¹, R², R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CH₃, CF₃, -HC=CH- oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können und wobei R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann;

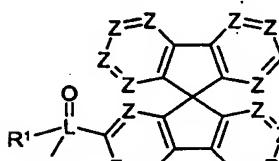
m ist 1, 2 oder 3;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3;

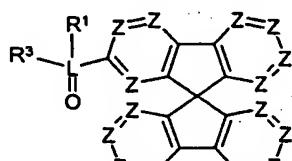
und wobei die Symbole I, o, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die oben genannte Bedeutung haben.

[0029] Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eines oder mehrere der oben durch Formeln (1) bis (49) beschriebenen Matrixmaterialien A enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß diese chiral sind.

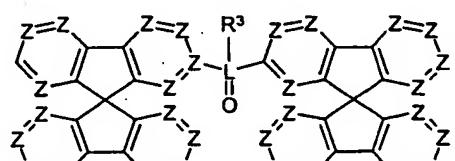
[0030] Die Verbindungen gemäß Formel (40) bis (49),



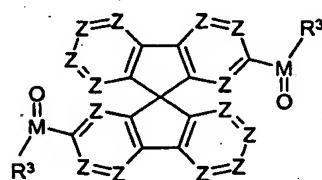
Formel (40)



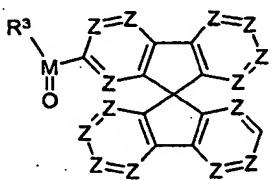
Formel (41)



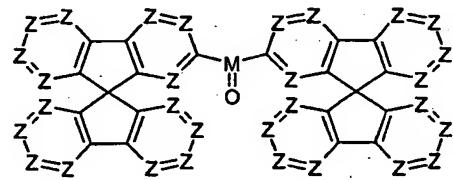
Formel (42)



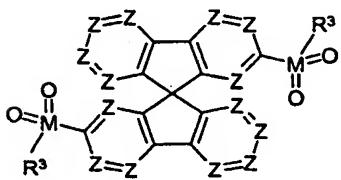
Formel (43)



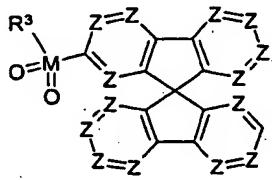
Formel (44)



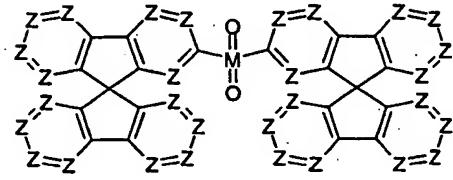
Formel (45)



Formel (46)



Formel (48)



Formel (49)

wobei:

L ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten P, As, Sb, Bi;

M ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten S, Se, Te;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, eine geradkettige oder verzweigte oder mono- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- oder -CONR¹⁰- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, oder eine Aminogruppe der Form N(R³)₂, oder eine Gruppe B(OR⁴)₂;

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine geradkettige oder verzweigte oder mono- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy-, oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei R^3 zusammen mit R^1 auch ein bi- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen kann und wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch durch $-HC=CH-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^6)_2$, NR^7 , $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^8$, $-O-$, $-S-$, $-NR^9-$ oder $-CONR^{10}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F , Cl , Br , I , CN , NO_2 ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere N-Atome durch F , Cl , Br , I , CN , NO_2 ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R^1 substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R^1 miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können und wobei R^3 mit R^1 ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann;

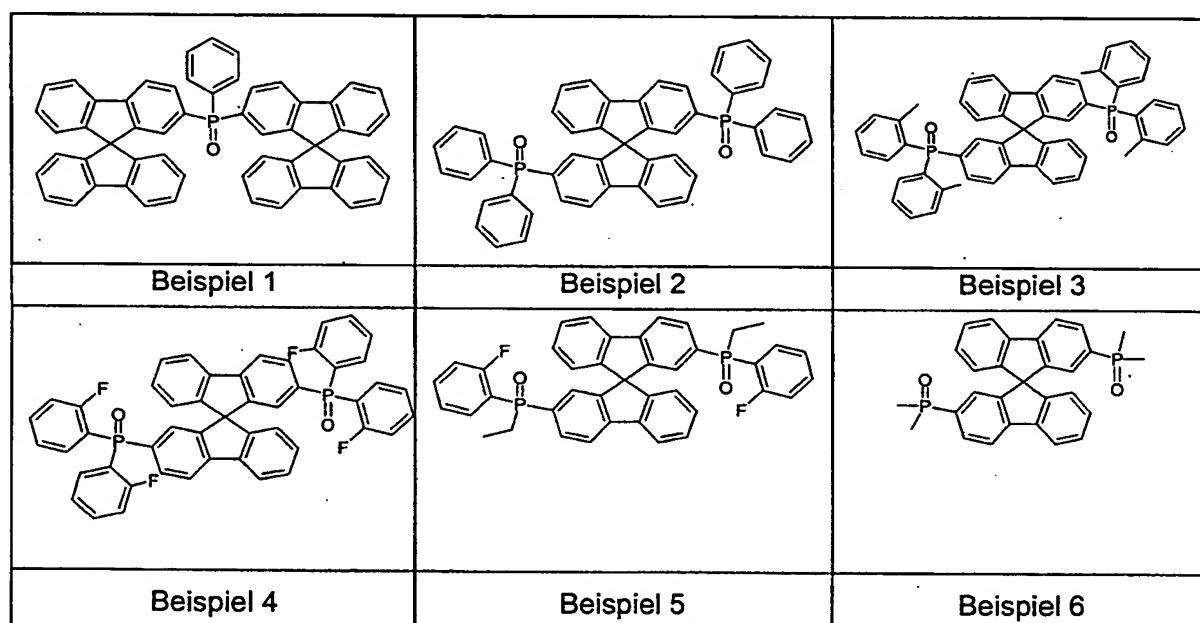
R^4 , R^5 , R^6 ,

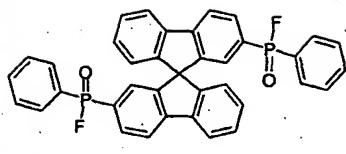
R^7 , R^8 , R^9 ,

R^{10} sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

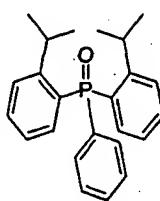
sind neu und damit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0031] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Matrixmaterialien A näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Matrixmaterialien herstellen.

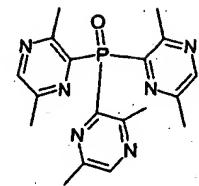




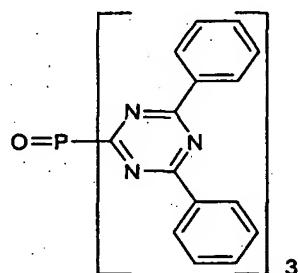
Beispiel 7



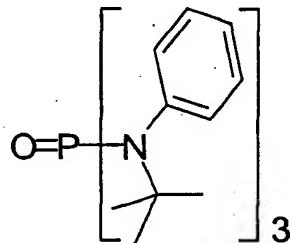
Beispiel 8



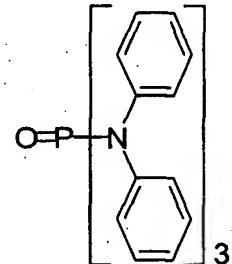
Beispiel 9



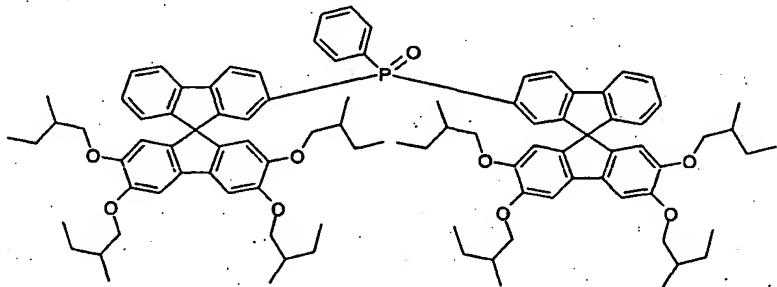
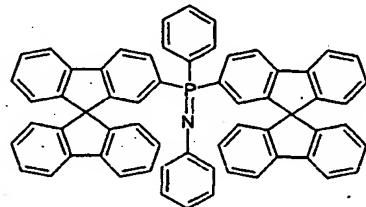
Beispiel 10



Beispiel 11

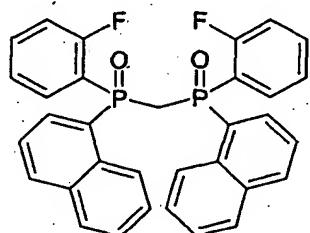
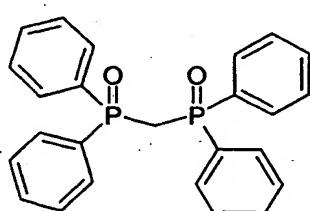
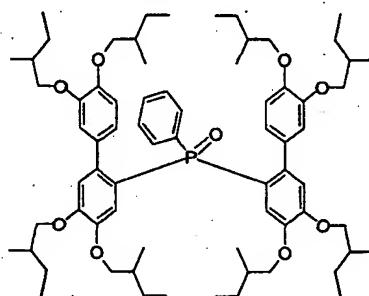


Beispiel 12



Beispiel 13

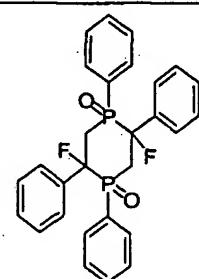
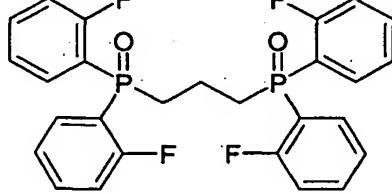
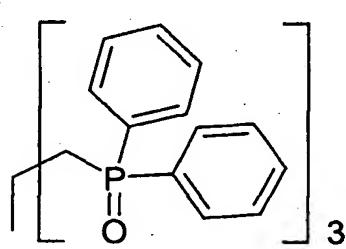
Beispiel 14



Beispiel 15

Beispiel 16

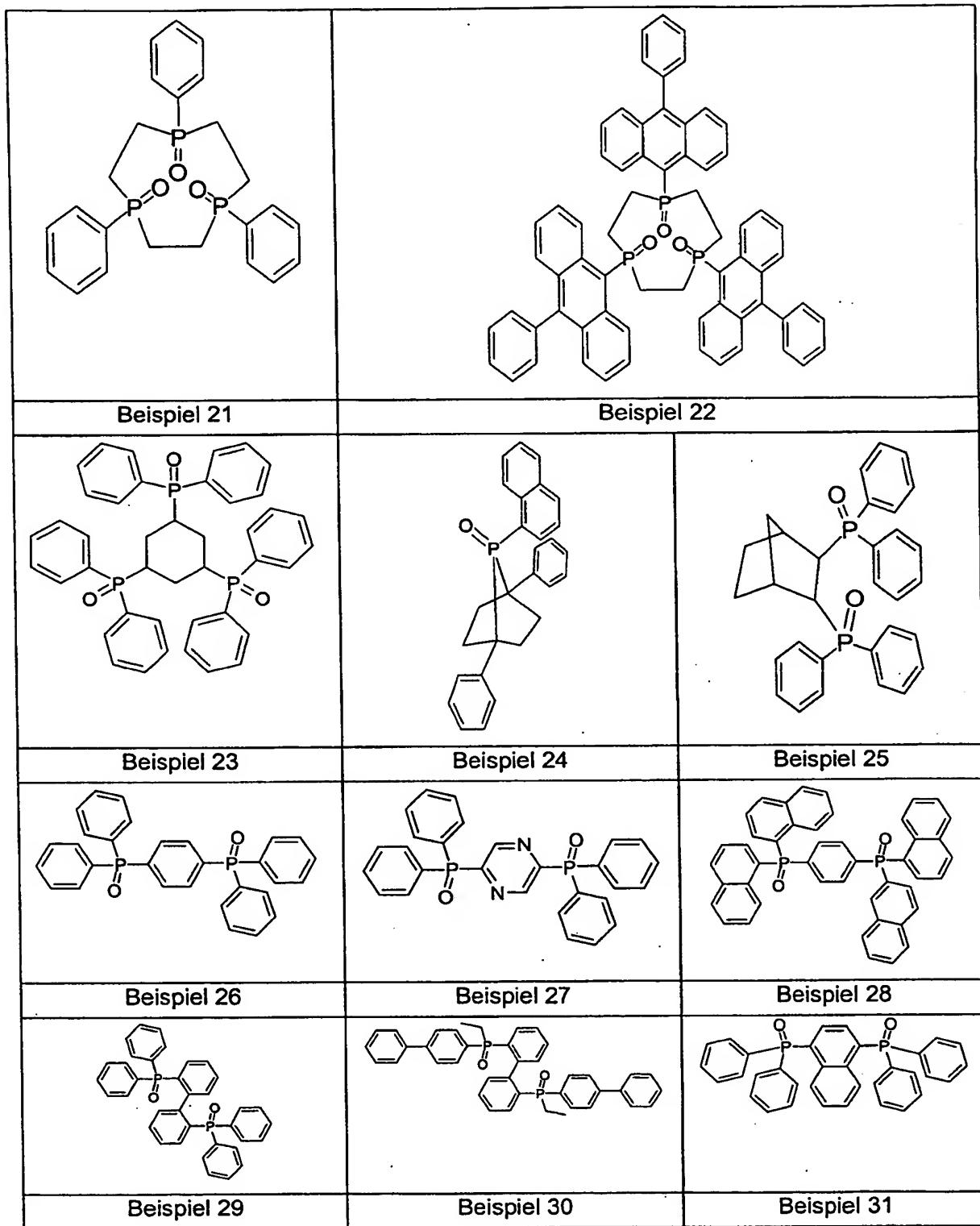
Beispiel 17

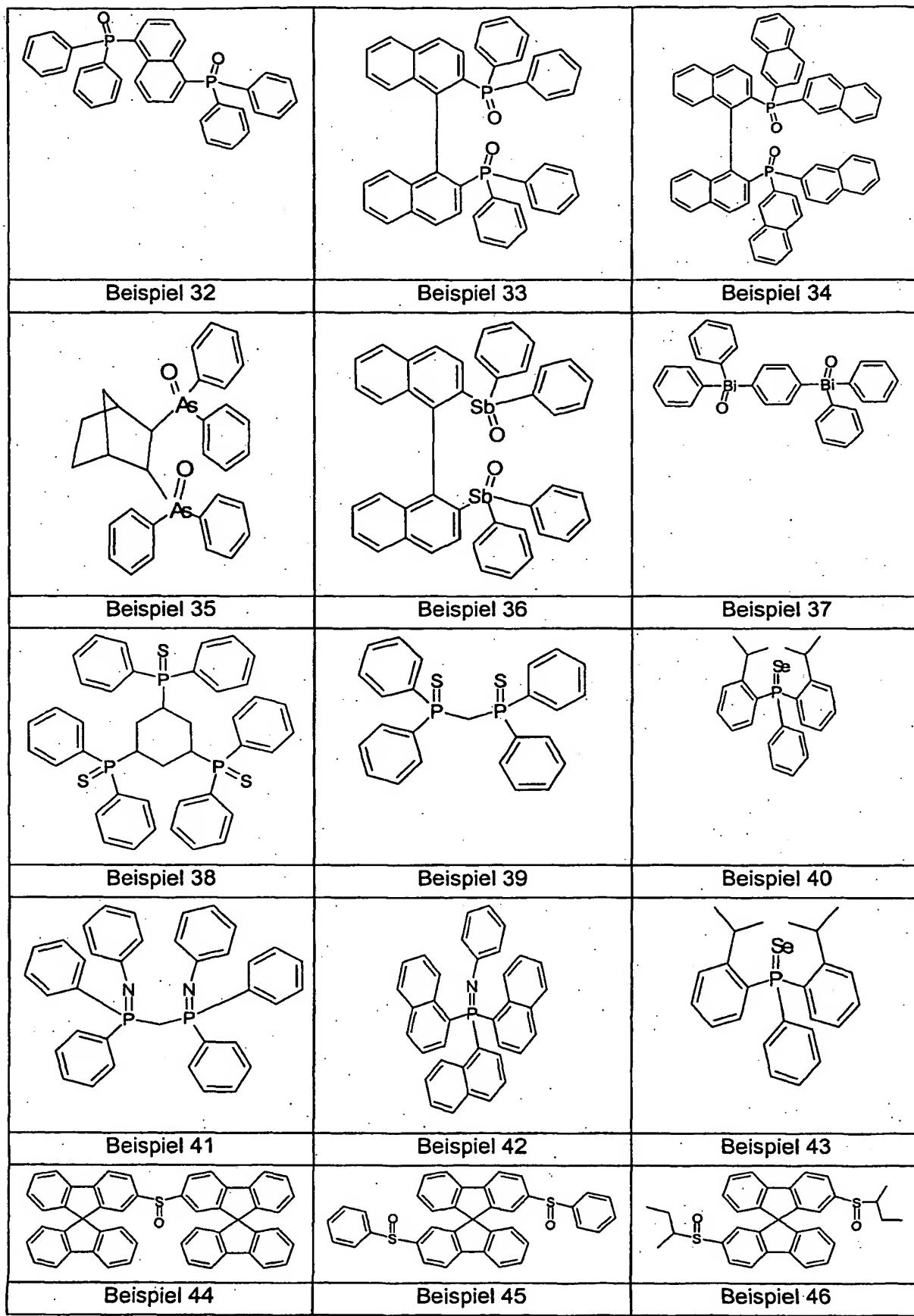


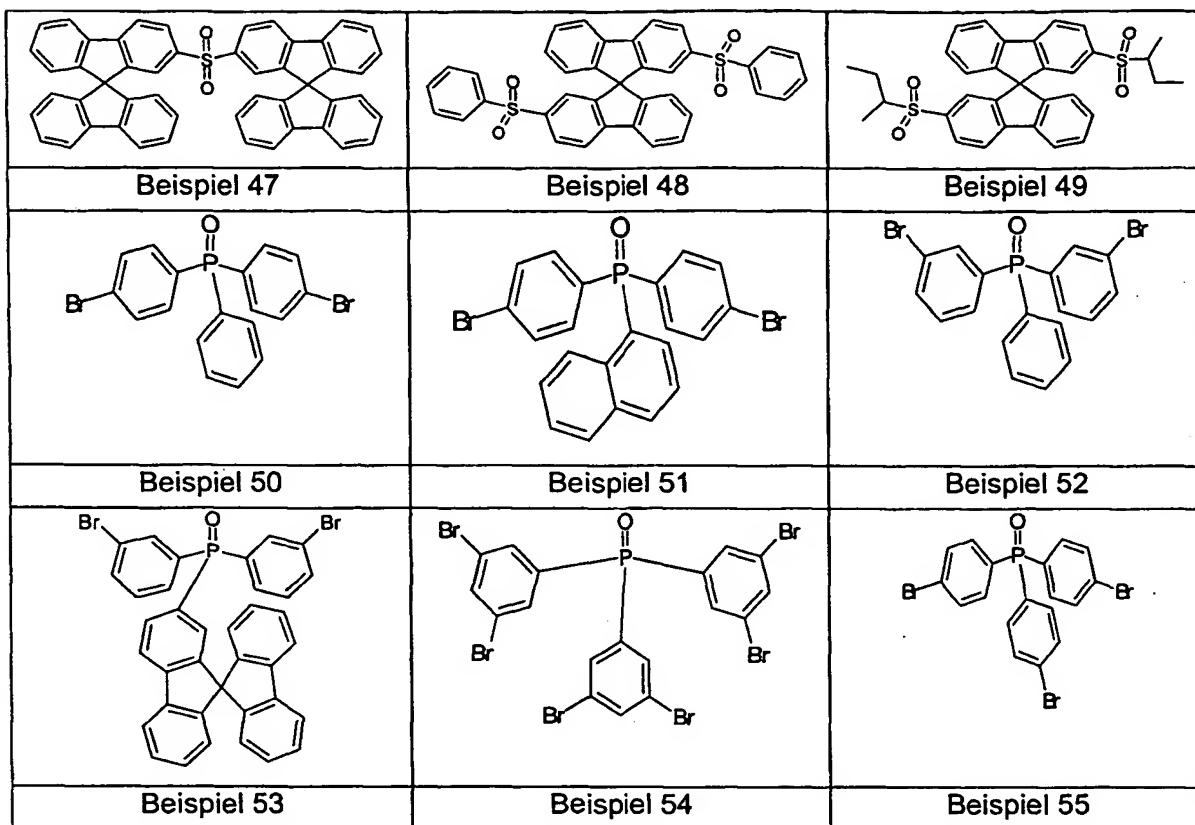
Beispiel 18

Beispiel 19

Beispiel 20







[0032] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A – z. B. gemäß den Beispielen 50 bis 53 – können beispielsweise als Co-Monomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder auch nicht-konjugierter Polymere oder auch als Kern von Dendrimeren – z. B. gemäß den Beispielen 54 und 55 – Verwendung finden. Die entsprechende weitergehende Funktionalisierung (Polymerisation oder Umsetzung zu Dendrimeren) erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität.

[0033] So können die o. g. Verbindungen u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden.

[0034] Die oben beschriebenen konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymere oder Dendrimere, die eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (1) bis (49) enthalten, können als Matrixmaterial in organischen Elektroluminesenzvorrichtung verwendet werden.

[0035] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Matrixmaterialien A umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

[0036] Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A oder deren Mischungen oder die Matrixmaterialien A enthaltende Polymere oder Dendrimere oder deren Mischungen oder Mischungen aus den Matrixmaterialien A und den Matrixmaterialien A enthaltende Polymere oder Dendrimere, gegebenenfalls zusammen mit den Emittern B, nach allgemein bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom, oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, off-set-Drucken, LITI-Druck, etc.), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

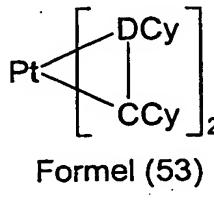
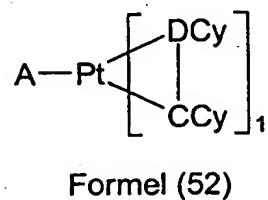
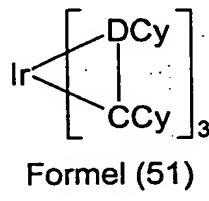
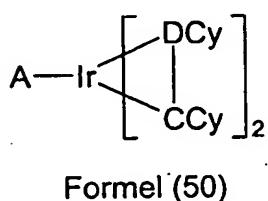
[0037] Dabei kann die Verwendung von Druckverfahren Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, als auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen in verwendeten Blend-Schichten haben.

[0038] Die oben beschriebenen Matrixmaterialien werden in Kombination mit Phosphoreszenz-Emittern verwendet. Die so dargestellten organischen Elektroluminesenzvorrichtungen zeichnen sich dadurch aus, daß

sie als Emitter B mindestens eine Verbindung enthalten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittiert und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält.

[0039] Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-Emitter in den oben beschriebenen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen Verbindungen, die Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet.

[0040] Besonders bevorzugte Mischungen enthalten als Emitter B, mindestens eine Verbindung der Formel (50) bis (53),



DCy eine cyclische Gruppe ist, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R¹¹ tragen kann. Die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung mit einander verbunden; CCy eine cyclische Gruppe ist, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclischen Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R¹¹ tragen kann;

R¹¹ gleich oder verschieden und bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁵- oder -CONR⁶-ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹¹ substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R¹¹, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; ist,

A ein zweizähnig, chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Di-ketonat-ligand,

R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden ist und bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist.

[0041] Beispiele der oben beschriebenen Emitter können zum Beispiel den folgenden Anmeldungen (WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614) entnommen werden, und diese werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung betrachtet.

[0042] Die erfindungsgemäße Mischung enthält zwischen 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 7 bis 20 Gew.-%, Emitter B bezogen auf die Gesamtmasse aus Emitter B und Matrixmaterial A.

[0043] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektronische Bauteile, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feldeffekttransistoren (O-FETs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser) enthaltend die erfindungsgemäße Mischung aus Matrixmaterial A und Emissionsmaterial B.

[0044] Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Matrixmaterial A und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial B, wobei,
A eine Verbindung ist, welche mindestens eine Struktureinheit der Form L = X und /oder M = X enthält, dadurch gekennzeichnet, daß X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist und gegebenenfalls auch

glasartige Schichten bilden kann, und wobei

L P, As, Sb oder Bi ist,

M S, Se oder Te ist, und

B eine Verbindung ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert und welche mindestens ein Element der Ordungszahl größer 20 enthält.

[0045] Bevorzugt werden organische Elektroluminesenzvorrichtungen, die eine emittierende Schicht (EML) enthalten, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Matrixmaterial A und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial B, wobei

A eine Verbindung ist, welche mindestens eine Struktureinheit der Form $L = X$ und /oder $M = X$ enthält, dadurch gekennzeichnet, daß X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und die Glastemperatur T_g der Substanz A größer 70 °C ist, und

B eine Verbindung ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert und welche mindestens ein Element der Ordungszahl größer 20 enthält, und L und M die oben angegebene Bedeutung haben.

[0046] Die organische Elektroluminesenzvorrichtung kann außer der Kathode, der Anode und der Emitterschicht weitere Schichten enthalten, wie z. B. Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muß. So hat sich beispielsweise gezeigt, daß eine OLED, die weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransportschicht enthält, weiterhin sehr gute Ergebnisse in der Elektroluminesenz zeigt, insbesondere eine nochmals deutlich höhere Leistungseffizienz. Dies ist besonders überraschend, da eine entsprechende OLED mit einem Carbazolhaltigen Matrixmaterial ohne Lochblockier- und Elektronentransportschicht nur sehr geringe Leistungseffizienzen zeigt, insbesondere bei hoher Helligkeit (vgl. Adachi et al., *Organic Electronics* 2001, 2, 37).

[0047] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also eine organische Elektroluminesenzvorrichtung, enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung, die ohne Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportschicht grenzt oder die ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt an die Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode grenzt.

[0048] Die organischen Elektroluminesenzvorrichtungen zeigen höhere Effizienz, deutlich längere Lebensdauer und, insbesondere ohne Verwendung einer Lochblockier- und Elektronentransportschicht, deutlich niedrigere Betriebsspannungen und höhere Leistungseffizienzen als OLEDs gemäß Stand der Technik, die CBP als Matrixmaterial verwenden. Durch Weglassen der Lochblockier- und Elektronentransportschichten vereinfacht sich weiterhin der Aufbau der OLED, was einen erheblichen technologischen Vorteil darstellt.

[0049] Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mischungen aus Matrixmaterial A und Emissionsmaterial B sind auch für die erfindungsgemäßen elektronischen Bauteile, insbesondere für die organischen Elektroluminesenzvorrichtungen (OLED), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feldeffekttransistoren (O-FETs) oder auch organischen Laserdioden (O-Laser) gegeben. Zur Vermeidung von unnötigen Wiederholungen wird daher auf erneute Aufzählung an dieser Stelle verzichtet.

[0050] Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird nur auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erforderliches Zutun möglich, entsprechende erfindungsgemäße Schichten aus den erfindungsgemäßen Mischungen herzustellen und anzuwenden, insbesondere in OLED-nahen oder verwandten Anwendungen.

[0051] Die nachfolgend beschriebenen Beispiele zeigen klar auf, daß die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A zu einer deutlichen Verbesserung der Effizienz und der Lebendauer der mit diesen hergestellten Elektroluminesenzvorrichtungen führen. Außerdem gelingt es bei Verwendung der Matrixmaterialien A, blau emittierende Elektroluminesenzvorrichtungen herzustellen.

Ausführungsbeispiel

Allgemeines Meßverfahren zur Bestimmung der Glasübungstemperatur:

[0052] Die sublimierten Proben wurden zunächst mit einer Heizrate von 10 K/min. ausgehend von 25 °C bis

zum Schmelzpunkt der Substanz +50 K aufgeheizt. Anschließend wurden sie von dieser Temperatur mit einer Heizrate von 80 K/min auf 25 °C abgekühlt. Die Messung der Glasübergangstemperatur T_g erfolgte durch erneutes Aufheizen mit einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur 50 K oberhalb des Schmelzpunktes der Substanz mit einem Gerät der Fa. Netzsch DCS 204, (TASC 414/4 Controller und CC200 C Controller).

1. Synthese von Matrixmaterialien:

[0053] Die nachfolgenden Synthesen wurden – sofern nicht anders angegeben – unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Dichlorphenylphosphin] bezogen. 2-Brom-9,9'-spirobifluoren wurde nach Literaturmethoden Pei, Jian et al., J. Org. Chem., 2002, 67(14), 4924–4936 dargestellt.

Beispiel 1: Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid

[0054] Aus einer Lösung von 98.8 g (250 mmol) 2-Brom-9,9'-spirobifluoren und 6 ml 1,2-Dichlorethan in 1000 ml THF und 7.1 g (290 mmol) Magnesium wurde in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagens hergestellt.

[0055] Zu dieser Grignard-Lösung wurde bei 0–5 °C eine Lösung von 16.3 ml (120 mmol) Dichlorphenylphosphin in 100 ml THF während 15 min. zugetropft. Anschließend wurde die Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Mischung mit 10 ml Wasser versetzt und bis zur Trockene eingeengt. Der farblose Rückstand wurde in 1000 ml Dichlormethan aufgenommen, die Suspension wurde dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt.

[0056] Der farblose Rückstand wurde in 1000 ml Essigsäureethylester gelöst und tropfenweise unter gutem Rühren mit einem Gemisch aus 10.3 ml Wasserstoffperoxid (35 Gew.-% in Wasser) und 100 ml Wasser versetzt.

[0057] Nach 18 h Rühren wurde der ausgefallene farblose Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde dreimal aus Chlorbenzol (10 ml/g) umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum ($T = 385$ °C, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert.

[0058] Die Ausbeute bei einer Reinheit > 99.9 % nach HPLC betrug 40.1 g (53 mmol) entsprechend 42.4 % der Th.

Schmelzpunkt: $T_m = 334$ °C, Glasübergangspunkt: $T_g = 161$ °C.

^{31}P -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 30.4 (s).

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7.83–7.81 (m, 2H), 7.76–7.75 (m, 6H), 7.38–7.22 (m, 15 H), 7.15–7.12 (m, 2H), 7.06–7.03 (m, 4H), 6.72–6.71 (m, 2H), 6.64–6.60 (m, 4H).

Beispiel 2: Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)sulfoxid

[0059] Zu einer auf –78 °C gekühlten Suspension von 98.8 g (250 mmol) 2-Brom-9,9'-spirobifluoren in 1500 ml THF wurden 110 ml (275 mmol) einer n-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan) so zugetropft, daß die Temperatur nicht über –65 °C anstieg. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei –78 °C gerührt und dann mit einem Gemisch aus 7.2 ml (125 mmol) Thionylchlorid und 300 ml THF tropfenweise versetzt und anschließend noch weitere 3 h bei –78 °C nachgerührt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 25 ml Wasser versetzt und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde in 1000 ml Dioxan und 500 ml Wasser aufgenommen, die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit 500 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde der nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Einengen der organischen Phase verbliebene Feststoff fünfmal aus Dioxan (1 g/ml) umkristallisiert und dann im Hochvakuum ($T = 370$ °C, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 99.9 % nach HPLC betrug 114.0 g (168 mmol) entsprechend 67.2 % der Th.

Schmelzpunkt: $T_m = 365$ °C, Glasübergangspunkt: $T_g = 178$ °C.

^1H -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7.83 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.37–7.29 (br. m, 8H), 7.09–7.03 (br. m, 6H), 6.86 (m, 2H), 6.70 (m, 4H), 6.65 (m, 2H).

3. Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektroluminesenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten.

[0060] Die Herstellung von OLEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden.

[0061] Erfindungsgemäße Elektroluminesenzvorrichtungen können beispielsweise wie folgt dargestellt werden:

1. ITO beschichtetes Substrat: Als Substrat wird bevorzugt mit ITO beschichtetes Glas verwendet, das einen möglichst niedrigen Gehalt bzw. keine ionischen Verunreinigungen enthält, wie z. B. Flachglas von den Firmen Merck-Balzers oder Akaii. Es können aber auch andere mit ITO beschichtete transparente Substrate, wie z. B. flexible Kunststofffolien oder Laminate verwendet werden. Das ITO muß eine möglichst hohe Leitfähigkeit mit einer hoher Transparenz verbinden. ITO-Schichtdicken zwischen 50 und 200 nm haben sich als besonders geeignet herausgestellt. Die ITO Beschichtung muß möglichst flach, bevorzugt mit einer Rauigkeit unter 2 nm, sein. Die Substrate werden zunächst mit einer 4%igen Dekonex-Lösung in entionisiertem Wasser vorgereinigt. Danach wird das ITO beschichtete Substrat entweder mindestens 10 Minuten mit Ozon oder einige Minuten mit Sauerstoffplasma behandelt oder kurze Zeit mit einer Exzimer-Lampe bestrahlt.

2. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): Als HIL wird entweder ein Polymer oder eine niedermolekulare Substanz verwendet. Besonders geeignet sind die Polymere Polyanilin (PANI) oder Polythiophen (PEDOT) und deren Derivate. Es handelt sich meist um 1 bis 5%ige wässrige Dispersionen, welche in dünnen Schichten zwischen 20 und 200 nm, bevorzugt zwischen 40 und 150 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat durch Spincoaten, Inkjet-Drucken oder andere Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Danach werden die mit PEDOT oder PANI beschichteten ITO-Substrate getrocknet. Für die Trocknung bieten sich mehrere Verfahren an. Herkömmlich werden die Filme im Trockenofen 1 bis 10 Minuten zwischen 110 und 200 °C bevorzugt zwischen 150 und 180 °C getrocknet. Aber auch neuere Trocknungsverfahren wie z. B. Bestrahlung mit IR-(Infrarot)-Licht führen zu sehr guten Resultaten, wobei die Bestrahlungsdauer im allgemeinen weniger als einige Sekunden dauert. Als niedermolekulares Material werden bevorzugt dünne Schichten, zwischen 5 und 30 nm, Kupfer-phthalocyanin (CuPc) verwendet. Herkömmlich wird CuPc in Vakuum-Sublimationsanlagen aufgedampft. Alle HIL müssen nicht nur sehr gut Löcher injizieren, sondern auch sehr gut auf ITO und Glas haften; dies ist sowohl für CuPc als auch für PEDOT und PANI der Fall. Eine besonders niedrige Absorption im sichtbaren Bereich und damit eine hohe Transparenz zeigen PEDOT und PANI, welches eine weitere notwendige Eigenschaft für die HIL ist.

3. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): Bei den meisten OLEDs sind eine oder mehrere HTLs Voraussetzung für eine gute Effizienz und hohe Stabilität. Dabei erreicht man mit einer Kombination von zwei Schichten beispielsweise bestehend aus Triarylaminen wie MTDATA (4,4',4"-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin) oder NaphDATA (4,4',4"-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin) als erste HTL und NPB (N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin) oder Spiro-TAD (Tetrakis-2,2',7,7'-diphenylamino-spiro-9'9'-bifluoren) als zweite HTL sehr gute Ergebnisse. MTDATA oder NaphDATA bewirken eine Erhöhung der Effizienz in den meisten OLEDs um ca. 20–40 %; wegen der höheren Glastemperatur T_g wird NaphData ($T_g = 130$ °C) gegenüber MTDATA ($T_g = 100$ °C) bevorzugt. Als zweite Schicht wird Spiro-TAD ($T_g = 130$ °C) wegen der höheren T_g gegenüber NPB ($T_g = 95$ °C) bevorzugt. MTDATA bzw. NaphDATA haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 100 nm, bevorzugt 10 und 60 nm, besonders bevorzugt zwischen 15 und 40 nm. Für dickere Schichten benötigt man etwas höhere Spannungen, um die gleiche Helligkeit zu erreichen; gleichzeitig verringert sich die Anzahl der Defekte. Spiro-TAD bzw. NPB haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 150 nm, bevorzugt 10 und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 nm. Mit zunehmender Schichtdicke von NPB und den meisten anderen Triarylaminen benötigt man höhere Spannungen für gleiche Helligkeiten. Die Schichtdicke von Spiro-TAD hat jedoch nur einen geringfügigen Einfluß auf die Strom-Spannung-Elektroluminesenz-Kennlinien, d. h. die benötigte Spannung, um ein bestimmte Helligkeit zu erreichen, hängt nur geringfügig von der Spiro-TAD Schichtdicke ab. Anstelle von niedermolekularen Triarylaminen können auch hochmolekulare Triarylaminen verwendet werden. Es handelt sich meist um 0.1 bis 30%ige Lösungen, welche in dünnen Schichten zwischen 20 und 500 nm, bevorzugt zwischen 40 und 150 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat oder die HIL (z. B. PEDOT- oder PANI-Schicht) durch Spincoaten, Inkjet-Drucken oder andere Beschichtungsverfahren aufgebracht werden.

4. Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): Diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 3 und/oder 5 zusammenfallen. Sie besteht z. B. aus einem niedermolekularen Wirtsmaterial und einem niedermolekularen Gastmaterial, dem phosphoreszierenden Dotanden, wie beispielsweise CBP oder eines der oben beschriebenen Matrixmaterialien A als Wirtsmaterial und Ir(PPy)₃ als Dotand. Gute Resultate erreicht man bei

einer Konzentration von 5–30 % Ir(PPy)₃ in CBP oder eines der oben beschriebenen Matrixmaterialien A bei einer EML-Schichtdicke von 10–100 nm bevorzugt 10–50 nm. Anstelle von niedermolekularen lichtemittierenden Verbindungen können auch hochmolekulare lichtemittierenden Verbindungen (Polymere) verwendet werden, wobei eine oder auch beide Komponenten des Wirts-Gast-Systems hochmolekular sein können.

5. Eine Elektronentransport- und Lochblockier-Schicht (Hole Blocking Layer = HBL): Als HBL-Material hat sich besonders BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder BAQ als wirkungsvoll gezeigt. Anstelle von niedermolekularen HBLs können auch hochmolekulare HBLs verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß OLEDs, die erfindungsgemäße Mischungen enthalten, auch ohne eine solche Lochblockierschicht weiterhin sehr gute Ergebnisse zeigen. Deshalb wurde nicht in allen im folgenden beschriebenen Beispielen eine Lochblockierschicht verwendet.

6. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): Als ETL-Materialien sind Metall-hydroxychinolinate gut geeignet; besonders Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat (AlQ₃) hat sich als einer der stabilsten Elektronenleiter herausgestellt. Anstelle von niedermolekularen ETLs können auch hochmolekulare ETLs verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß OLEDs, die erfindungsgemäße Mischungen enthalten, auch ohne eine solche Elektronentransportschicht weiterhin sehr gute Ergebnisse, insbesondere niedrige Spannungen und sehr hohe Leistungseffizienzen, zeigen. Deshalb wurde nicht in allen im folgenden beschriebenen Beispielen eine Elektronentransportschicht verwendet.

7. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): Eine dünne Schicht mit einer Schichtdicke zwischen 0.2 und 8 nm bevorzugt 0.5–5 nm bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, insbesondere anorganische Fluoride und Oxide, wie z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF und weiteren Materialien, hat sich als EIL als besonders gut herausgestellt. Speziell in Kombination mit Al führt diese zusätzliche Schicht zu einer deutlichen Verbesserung der Elektroneninjektion und damit zu verbesserten Resultaten bezüglich Lebensdauer, Quanten- und Leistungseffizienz.

8. Kathode: Hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, so z. B. Ca, Ba, Cs, K, Na, Mg, Al, In, Mg/Ag.

9. a) Herstellung dünner Schichten (2.–8.) niedermolekularer Verbindungen: Alle niedermolekularen Materialien der HIL, HTL, EML, HBL, ETL, EIL und Kathode werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar, besonders bevorzugt kleiner 10⁻⁷ mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Neuere Verfahren wie die OPVD (Organic Physical Vapour Deposition) oder LITI (Light Induced Thermal Imaging) sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien ebenso geeignet, so wie weitere Drucktechniken. Für dotierte Schichten hat die OPVD ein großes Potential, weil das Einstellen von beliebigen Mischungsverhältnissen besonders gut gelingt. Ebenfalls lassen sich die Konzentrationen der Dotanden kontinuierlich verändern. Somit sind bei der OPVD die Voraussetzung für die Verbesserung der Elektrolumineszenz-Vorrichtung optimal. Wie oben beschrieben kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen auch durch spezielle Druckverfahren (wie das genannte LITI) durchgeführt werden. Dies hat sowohl Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, als auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen in verwendeten Blend-Schichten. Hierfür ist es aber in aller Regel nötig, entsprechende Schichten (für LITI: Transfer-Schichten) zu präparieren, welche dann erst auf das eigentliche Substrat übertragen werden.

b) Herstellung dünner Schichten (2.–6.) hochmolekularer Verbindungen (Polymere): Es handelt sich meist um 0.1 bis 30%ige Lösungen, welche in dünnen Schichten zwischen 10 und 500 nm, bevorzugt zwischen 10 und 80 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat oder darunterliegende Schichten durch Spincoaten, Inkjet-Drucken, LITI oder andere Beschichtungsverfahren und Drucktechniken aufgebracht werden.

10. Verkapselung: Eine effektive Einkapselung der organischen Schichten inklusive der EIL und der Kathode ist für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen unerlässlich. Wenn das organische Display auf einem Glassubstrat aufgebaut ist, gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist das Verkleben des gesamten Aufbaus mit einer zweiten Glas- oder Metallplatte. Dabei haben sich Zwei-Komponenten- oder UV-härtende-Epoxykleber als besonders geeignet erwiesen. Dabei kann die Elektrolumineszenzvorrichtung vollständig oder aber auch nur am Rand verklebt werden. Wird das organische Display nur am Rand verklebt, kann man die Haltbarkeit zusätzlich verbessern, indem man einen sogenannten Getter hinzufügt. Dieser Getter besteht aus einem sehr hygrokopischen Material, insbesondere Metalloxide, wie z. B. BaO, CaO usw., welches eindringendes Wasser und Wasserdämpfe bindet. Eine zusätzliche Bindung von Sauerstoff erreicht man mit Gettermaterialien, wie z. B. Ca, Ba usw.. Bei flexiblen Substraten ist besonders auf eine hohe Diffusionsbarriere gegenüber Wasser und Sauerstoff zu achten. Hier haben sich insbesondere Lamine aus alternierenden dünnen Kunststoff- und anorganischen Schichten (z. B. SiO_x oder SiN_x) bewährt.

Device-Beispiele:

[0062] In diesen Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, wie die verwendeten Materialien, Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken, war für die beiden Beispielexperimente zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wurde ausschließlich das Wirtsmaterial in der Emitterschicht getauscht. Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emitterschicht aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial Ir(PPy)₃ besteht. Des Weiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus dem Wirtsmaterial Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid (Syntheses. Beispiel 1) und dem Gastmaterial Ir(PPy)₃ (synthetisiert nach WO 02/060910) beschrieben. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT

60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen])

NaphDATA

20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4'-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin

S-TAD

20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spiro-bifluoren)

Emitter-Schicht:

CPB

20 nm (aufgedampft; CPB bezogen von ALDRICH und weiter gereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl) (Vergleichsstandard)

ODER:

Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenylphosphinoxid

20 nm (aufgedampft, synthetisiert und gereinigt nach Beispiel 1) jeweils dotiert mit 15% Triplet-Emitter (aufgedampft; synthetisiert nach WO 02/060910)
10 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin); nicht in allen Beispielen verwendet;Ir(PPy)₃10 nm (aufgedampft; AlQ₃ bezogen von SynTec; Tris(chinolinolato)aluminium(III)); nicht in allen Beispielen verwendet

BCP

3 nm Ba, darauf 150 nm Al als Kathode.

AlQ₃

Ba-Al

[0063] Diese nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektroluminesenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

Anwendungsbeispiel 1:

Elektroluminesenzspektren:

[0064] Die OLEDs, sowohl der Vergleichsstandard, OLED mit CBP, als auch die OLED mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid als Wirtsmaterial zeigen eine grüne Emission, resultierend aus dem Dotanden Ir(PPy)₃.

Effizienz als Funktion der Helligkeit:

[0065] Für OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial CBP erhält man – unter den oben beschriebenen Bedingungen – typischerweise eine Effizienz von etwa 20 bis 25 cd/A und für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² werden 4.8 V benötigt. Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid eine maximale Effizienz von über 40 cd/A, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² sogar auf 4.0 V gesenkt wird (s. Fig. 1).

[0066] Insbesondere wenn weder eine Lochblockierschicht (HBL), noch eine Elektronentransportschicht (ETL) verwendet werden, wenn also die dotierte Matrix (EML) bis an die Kathode bzw. die Elektroneninjektionschicht grenzt, werden besonders hohe Leistungseffizienzen (gemessen in lm/W) erreicht, wie in Fig. 2 abgebildet. So wird beim Vergleichsstandard (unter Verwendung von BCP als Lochblockierschicht und AlQ₃ als Elektronentransportschicht) eine maximale Leistungseffizienz von 12 lm/W erreicht. Mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid wird, ebenfalls unter Verwendung von BCP und AlQ₃, eine maximale Leistungseffizienz von 34 lm/W erreicht, während ohne Verwendung von BCP und AlQ₃, d. h. wenn die dotierte Matrix (EML) direkt an die Kathode angrenzt, eine maximale Leistungseffizienz von 42 lm/W erreicht wird. Bei einer Helligkeit von 100 cd/m² ist die Leistungseffizienz immer noch 16 lm/W (mit Verwendung einer HBL und einer ETL) und 25 lm/W, wenn die dotierte Matrix (EML) direkt an die Kathode angrenzt.

Lebensdauervergleich:

[0067] Die beiden Lebensdauerkurven mit BCP und Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid, jeweils mit Verwendung einer HBL und einer ETL, wurden zur besseren Vergleichbarkeit in derselben Abbildung dargestellt (s. Fig. 3). Die Abbildung zeigt den Verlauf der Helligkeit, gemessen in cd/m², mit der Zeit. Als Lebensdauer bezeichnet man die Zeit, nach der 50 % der Anfangsleuchtdichte erreicht werden.

[0068] Man erhält bei den gezeigten Helligkeiten für CBP als Wirtsmaterial eine Lebensdauer von ca. 30 Stunden bei einer Anfangshelligkeit von 3500 cd/m², was einer beschleunigten Messung entspricht, da die Anfangshelligkeit deutlich über der Helligkeit liegt, die man für typische Aktivmatrix-angesteuerte Display-Anwendungen benötigt.

[0069] Für Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)phenylphosphinoxid erhält man bei derselben Anfangshelligkeit eine Lebensdauer von ca. 400 Stunden, was einer Steigerung der Lebensdauer um einen Faktor von mehr als 10 gegenüber den OLEDs mit CPB als Matrixmaterial entspricht. Die Lebensdauer ohne Verwendung einer HBL und einer ETL, wenn also die dotierte Matrix in direktem Kontakt zur Kathode steht, ist vergleichbar.

Patentansprüche

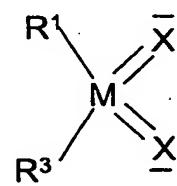
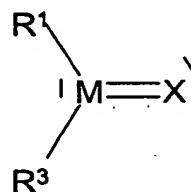
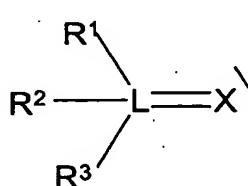
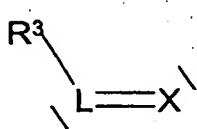
1. Mischungen enthaltend

– mindestens ein Matrixmaterial Verbindung A, welches mindestens eine Struktureinheit der Form L = X und/oder M = X enthält, wobei der Rest X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, der Rest L für P, As, Sb oder Bi steht, der Rest M für S, Se oder Te steht, und
– mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial B, welches eine Verbindung ist, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial A glasartige Schichten bilden kann.

3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial A eine Glastemperatur T_g (gemessen als Reinsubstanz) größer 70 °C aufweist.

4. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bis (4) enthält,



Formel (1)

Formel (2)

Formel (3)

Formel (4)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

X O, S, Se oder N-R³;

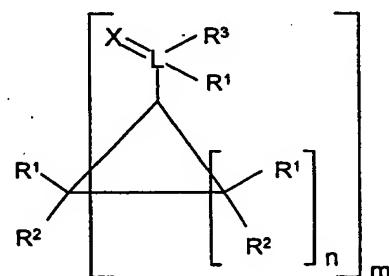
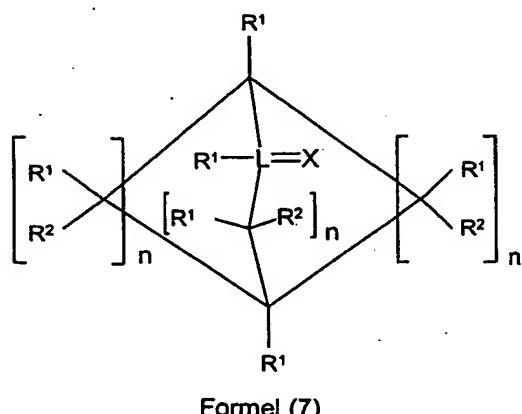
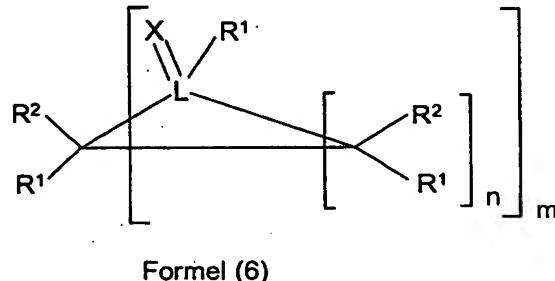
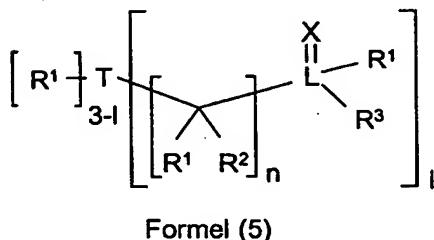
R¹, R² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, eine geradkettige oder verzweigte oder mono- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S,

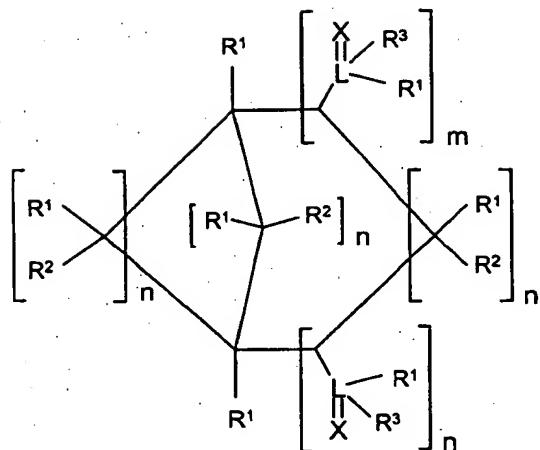
C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- oder -CONR¹⁰- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können und die durch einen oder mehreren, nicht aromatischen Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, oder eine Aminogruppe der Form N(R³)₂;

R³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine geradkettige oder verzweigte oder mono- oder polycyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei R³ zusammen mit R¹ und/oder R² auch ein bi- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen kann und wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH- -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁶)₂, NR⁷, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁸, -O-, -S-, -NR⁹- oder -CONR¹⁰- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können und die durch einen oder mehreren, nicht aromatischen Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können und wobei R³ mit R¹ und/oder R² ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann;

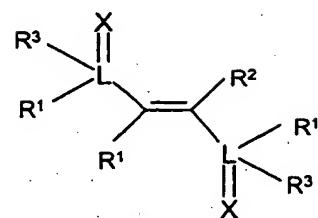
R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
und L und M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

5. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (5) bis (37) verwendet wird,





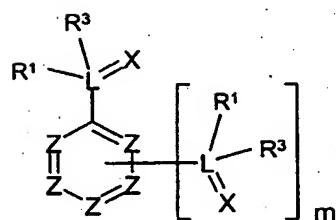
Formel (9)



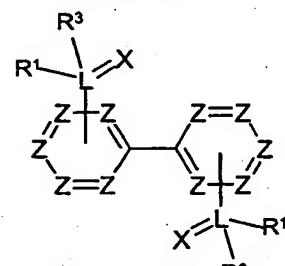
Formel (10)



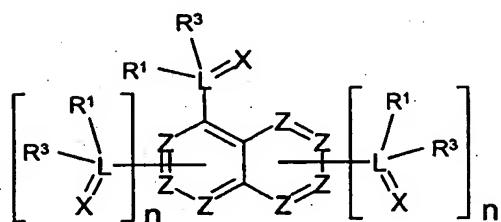
Formel (11)



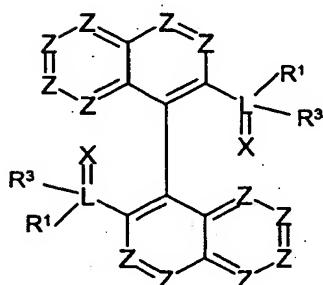
Formel (12)



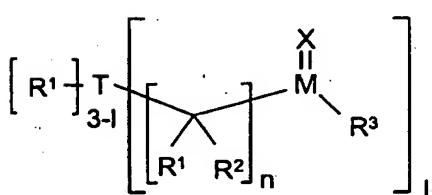
Formel (13)



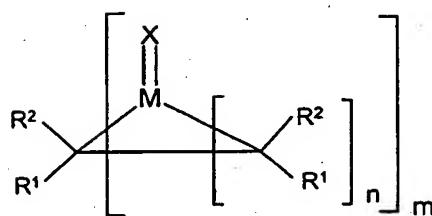
Formel (14)



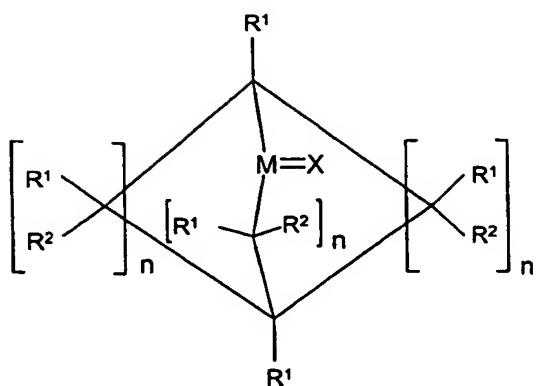
Formel (15)



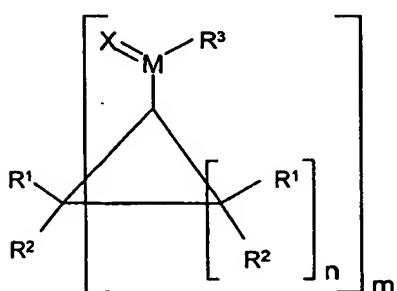
Formel (16)



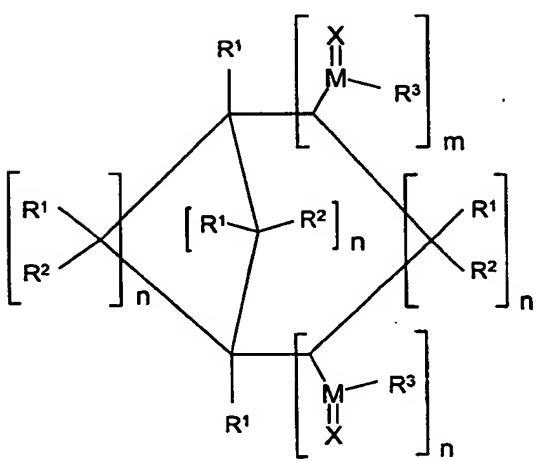
Formel (17)



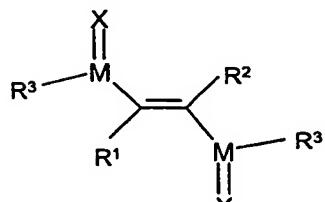
Formel (18)



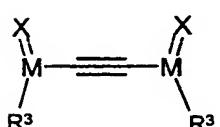
Formel (19)



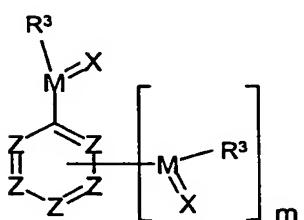
Formel (20)



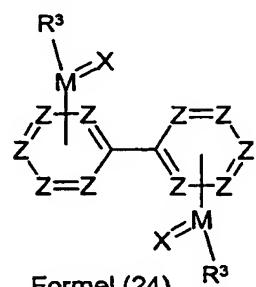
Formel (21)



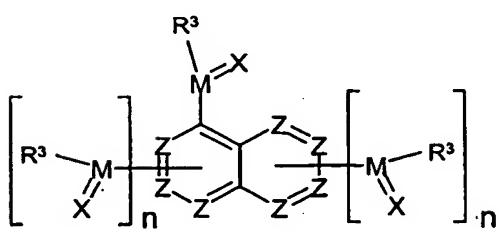
Formel (22)



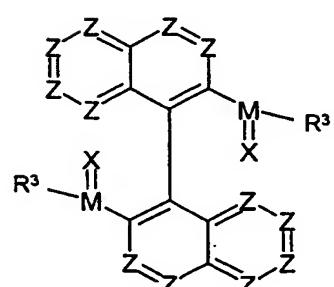
Formel (23)



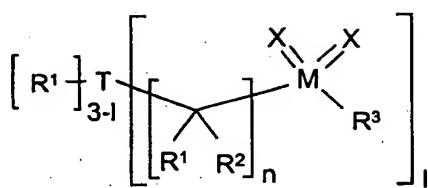
Formel (24)



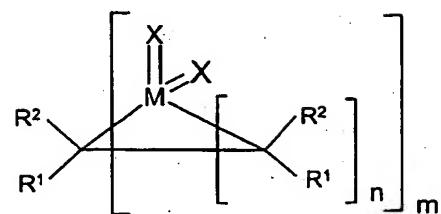
Formel (25)



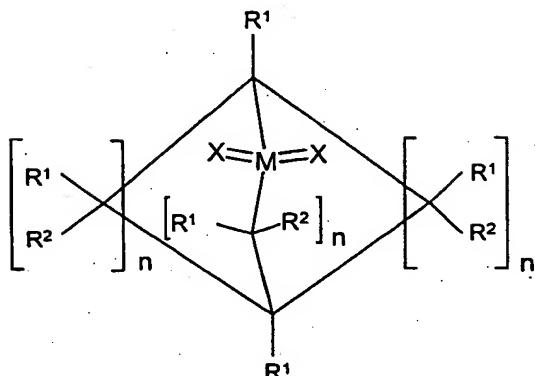
Formel (26)



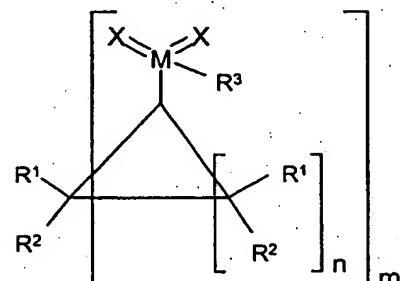
Formel (27)



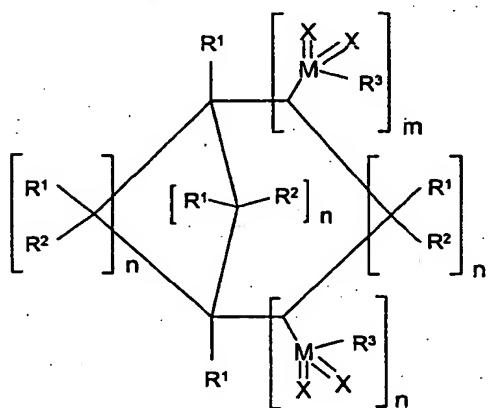
Formel (28)



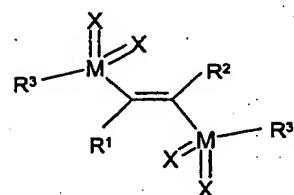
Formel (29)



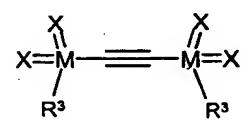
Formel (30)



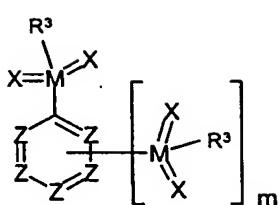
Formel (31)



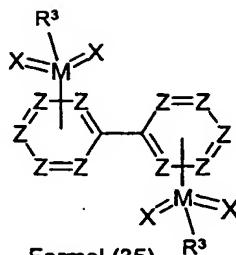
Formel (32)



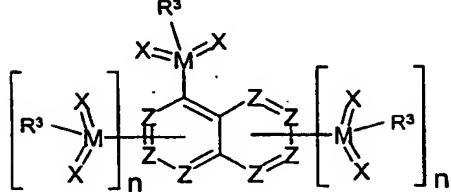
Formel (33)



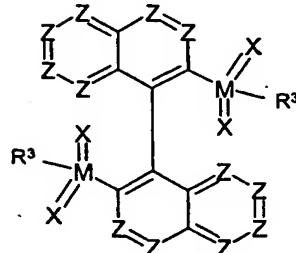
Formel (34)



Formel (35)



Formel (36)



Formel (37)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

l ist 1, 2 oder 3;

m ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

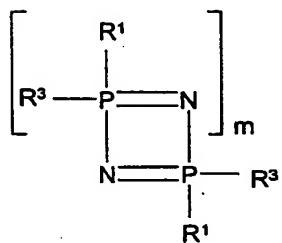
n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

T B, Al, CR¹, N, P=O, As=O, Sb=O, Bi=O;

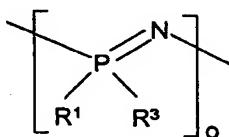
Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

und wobei die Symbole L, M, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die in den Ansprüchen 1 und 4 genannte Bedeutung haben.

6. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (38) und (39),



Formel (38)



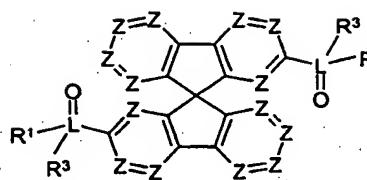
Formel (39)

wobei:

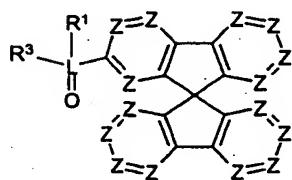
o eine Zahl von 5 bis 5000000 ist;

und wobei die Symbole m, R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die in den Ansprüchen 4 und 5 genannte Bedeutung haben.

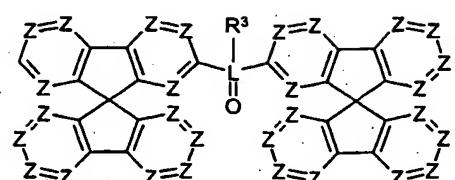
7. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (40) bis (49),



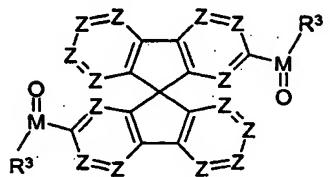
Formel (40)



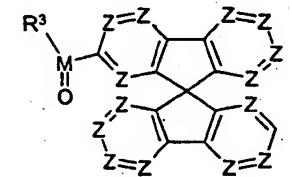
Formel (41)



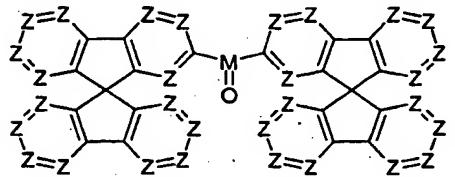
Formel (42)



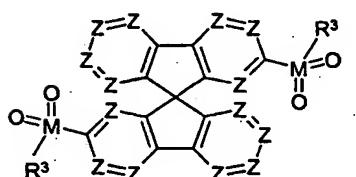
Formel (43)



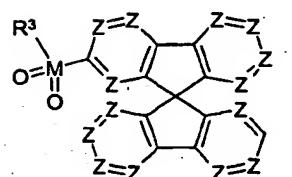
Formel (44)



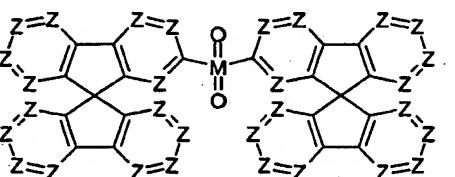
Formel (45)



Formel (46)



Formel (48)



Formel (49)

wobei die Symbole L, M, R¹, R³ und Z die in den Ansprüchen 1, 4 und 5 genannte Bedeutung haben.

8. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung der Formel (1) bis (49) definiert in den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß L für P steht;

M für S steht;

X für O steht;

T für B, CR¹, P=O steht;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N;

R¹, R², R³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CH₃, CF₃, -HC=CH- oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, und wobei R³ mit R¹ und/oder R² ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann;

m ist 1,2 oder 3;

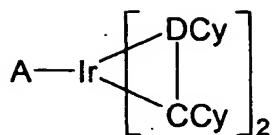
n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3;

und wobei die Symbole I, o, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die in den Ansprüchen 4, 5 und 6 genannte Bedeutung haben.

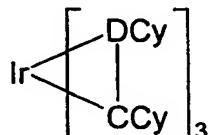
9. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend als Emitter B mindestens eine Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert, und welche mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 38 und kleiner 84 enthält.

10. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend als Emitter B mindestens eine Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß das Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80 Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium ist.

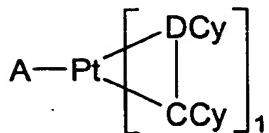
11. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend als Emitter B mindestens eine Verbindung der Formel (50) bis (53),



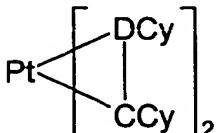
Formel (50)



Formel (51)



Formel (52)



Formel (53)

DCy eine cyclische Gruppe ist, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R¹¹ tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung mit einander verbunden; CCy eine cyclische Gruppe ist, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R¹¹ tragen kann;

R¹¹ gleich oder verschieden und bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁵-, oder -CONR⁶-ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹¹ substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R¹¹, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; ist,

A ein zweizähnig, chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Di-ketonat-ligand;

R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden ist und bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist.

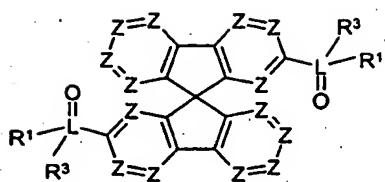
12. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend ein oder mehrere Polymere oder Dendrimere als Matrixmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (1) bis (49) definiert in den Ansprüchen 4 bis 7 enthält.

13. Mischung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert ist.

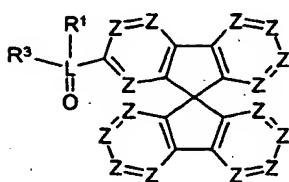
14. Mischung gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyfluorene, Poly-spirofluorene, Poly-para-phenylene, Polycarbazole, Poly-vinylcarbazole, Polythiophene oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

15. Mischungen enthaltend mindestens ein Matrixmaterialien A gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und einem oder mehreren Polymeren und/oder Dendrimeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14.

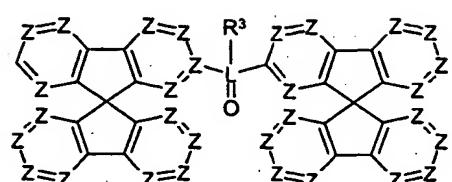
16. Verbindungen gemäß Formel (40) bis (49),



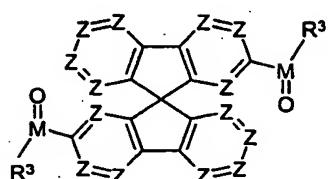
Formel (40)



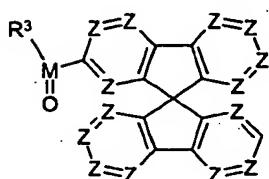
Formel (41)



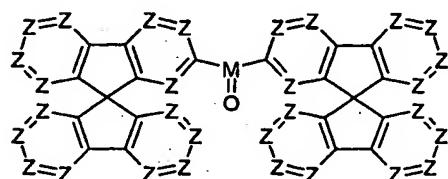
Formel (42)



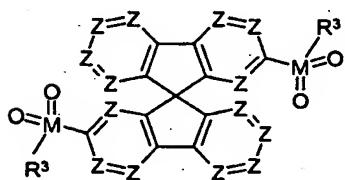
Formel (43)



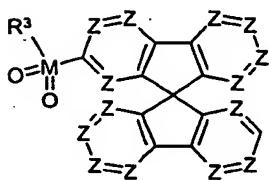
Formel (44)



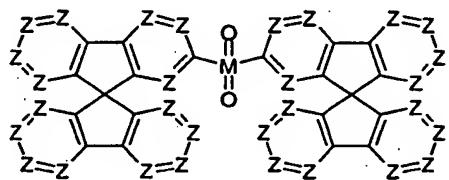
Formel (45)



Formel (46)



Formel (48)



Formel (49)

wobei die Symbole L, M, R¹, R³ und Z die in den Ansprüchen 1, 4 und 5 genannte Bedeutung haben.

17. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 und/oder eine Verbindung gemäß Anspruch 16.

18. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organische Leuchtdiode (OLED), eine Organische Integrierte Schaltung (O-IC), einen Organischen Feld-Effekt-Transistor (OFET), einen Organischen Dünnschichttransistor (OTFT), eine Organische Solarzelle (O-SC) oder eine Organische Laserdiode (O-Laser) handelt.

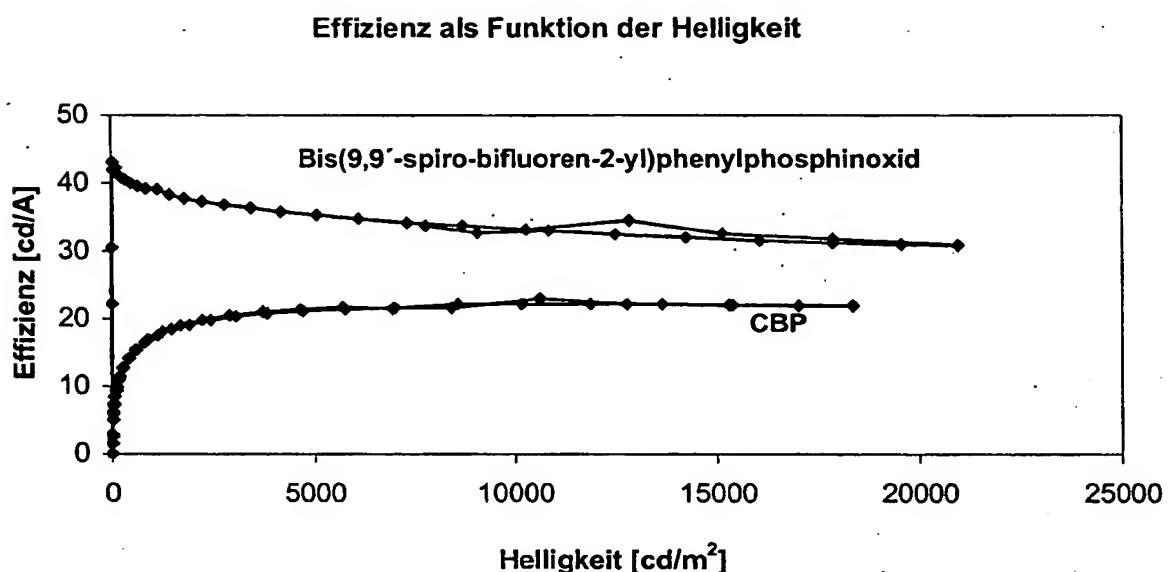
19. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 ohne Verwendung einer separaten Lochblockierschicht direkt an eine Elektronentransportschicht grenzt.

20. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 ohne Verwendung einer separaten Lochblockierschicht und einer separaten Elektronentransportschicht direkt an eine Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode grenzt.

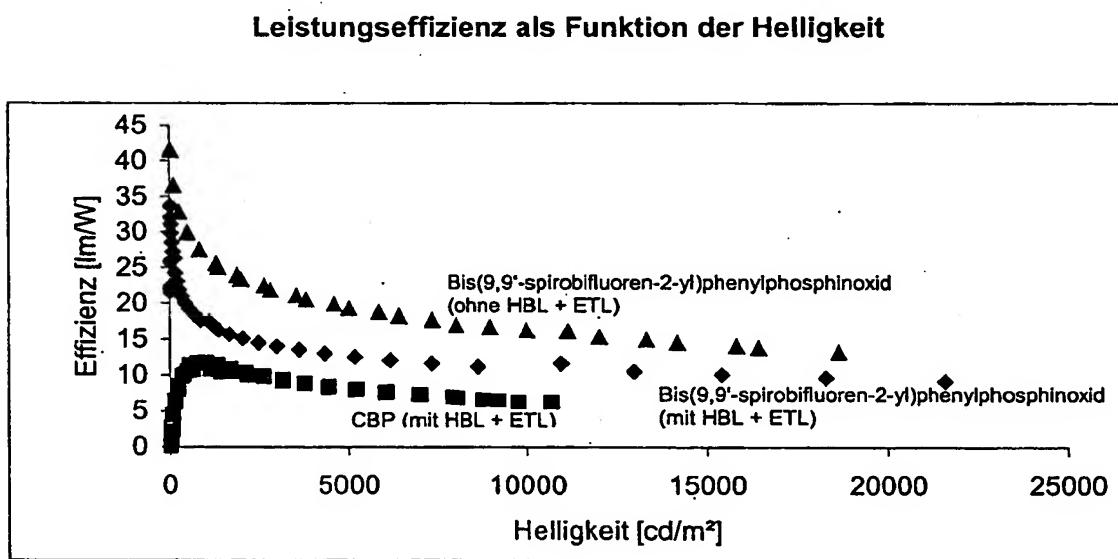
21. Elektronische Bauteil gemäß Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das elektronische Bauteil eine Organische Leuchtdiode (OLED) ist, die mindestens eine Lochblockierschicht und/oder eine mindestens Elektronentransportschicht und/oder mindestens eine Elektroneninjektionsschicht und/oder weitere Schichten enthält.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

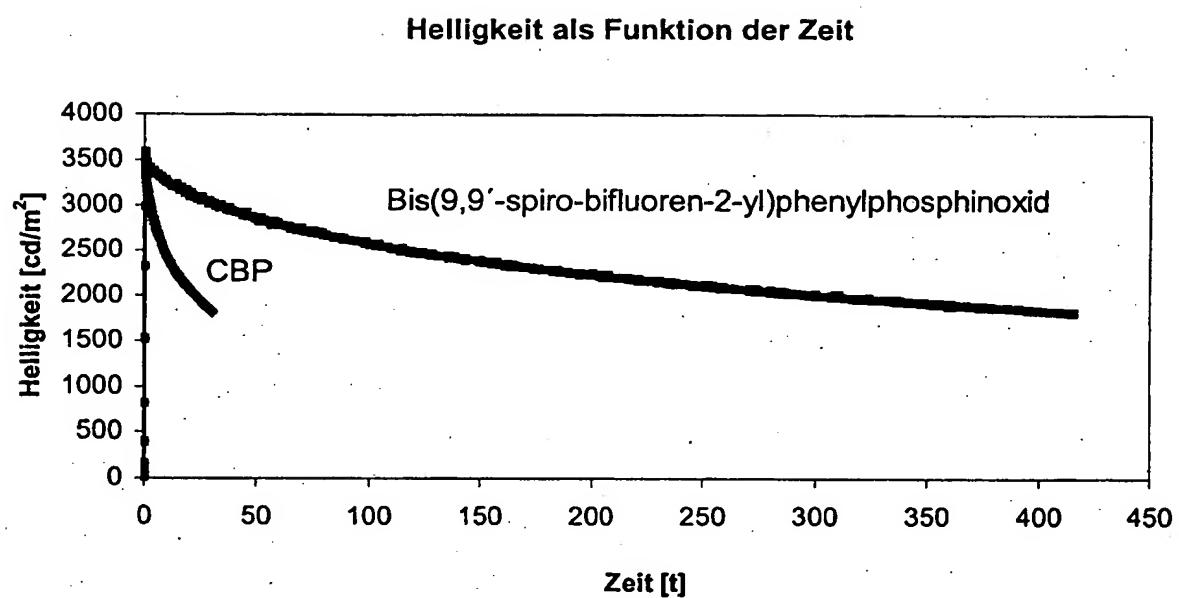
Figur 1:



Figur 2:



Figur 3:



THIS PAGE BLANK (USPTO)